

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247525  
 (43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl. C07C217/92  
 C07C323/37  
 C08G 64/12  
 G03G 5/05  
 G03G 5/06  
 G03G 5/07

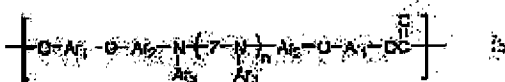
(21)Application number : 2000-060722 (71)Applicant : RICOH CO LTD  
 HODOGAYA CHEM CO LTD  
 (22)Date of filing : 06.03.2000 (72)Inventor : SASAKI MASAOMI  
 NAGAI KAZUKIYO  
 RI KOUKOKU  
 KAWAMURA SHINICHI  
 SUZUKA SUSUMU  
 MOROOKA KATSUHIRO

#### (54) AROMATIC POLYCARBONATE RESIN AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

##### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aromatic polycarbonate resin that is useful as a charge-transporting polymer material for an organic photoreceptor and an electrophotographic photoreceptor using the same.

SOLUTION: This invention relates to a diphenol compound that bears aryloxy groups and at least one of triarylamine group, and the aryl group on the aryloxy group bonded to the aryl group of the triarylamine group is substituted for hydroxyl group, an aromatic polycarbonate resin derived from the diphenol compound, for example, represented by the following general formula (3) and an electrophotographic photoreceptor using the same.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.12.2004  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247525

(P2001-247525A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 217/92		C 0 7 C 217/92	2 H 0 6 8
323/37		323/37	4 H 0 0 6
C 0 8 G 64/12		C 0 8 G 64/12	4 J 0 2 9
G 0 3 G 5/05	1 0 1	G 0 3 G 5/05	1 0 1
5/06	3 1 2	5/06	3 1 2
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 24 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-60722 (P2000-60722)

(22) 出願日 平成12年3月6日 (2000.3.6)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 佐々木 正臣

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂及び電子写真用感光体

(57) 【要約】

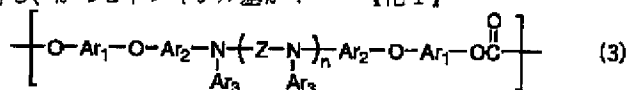
【課題】 有機感光体用の電荷輸送性高分子材料として特に有用な芳香族ポリカーボネート樹脂並びにそれを用いた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 アリールオキシ基と少なくとも一つのトリアリールアミン基とを有し、かつヒドロキシル基が\*

\* トリアリールアミン基のアリール基に結合したアリールオキシ基上のアリール基に置換されているジフェノール化合物およびそれから誘導される例えば下記一般式

(3) の芳香族ポリカーボネート樹脂並びにそれを用いた電子写真感光体である。

【化1】

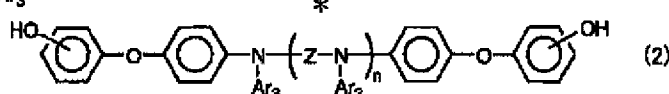
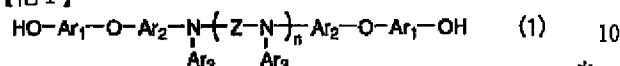


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アリールオキシ基と少なくとも一つのトリアリールアミン基とを有し、かつヒドロキシ基がトリアリールアミン基のアリール基に結合したアリールオキシ基上のアリール基に置換されていることを特徴とするジフェノール化合物。

【請求項2】 請求項1におけるジフェノール化合物が一般式(1)で表されるジフェノール化合物。

## 【化1】

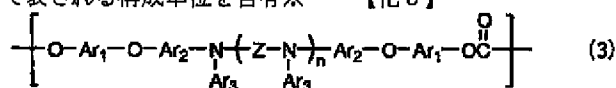


(式中Ar<sub>1</sub>、Z及びnは上記の定義と同一)

※する芳香族ポリカーボネート樹脂。

【請求項4】 一般式(3)で表される構成単位を含有※

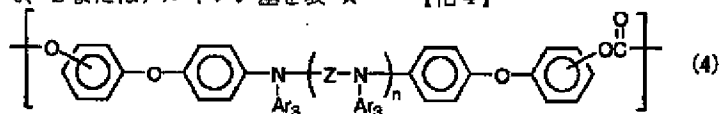
## 【化3】



(式中Ar<sub>1</sub>、Z及びnは上記の定義と同一) 20★す。)  
 ン基、Ar<sub>3</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、Zはアリレン基または-Ar<sub>4</sub>-Za-Ar<sub>4</sub>-を表し、nは0または1を表す。Ar<sub>4</sub>は置換もしくは無置換のアリレン基、Zaは単結合、0、Sまたはアルキレン基を表

【請求項5】 請求項4における芳香族ポリカーボネート樹脂が一般式(4)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂。

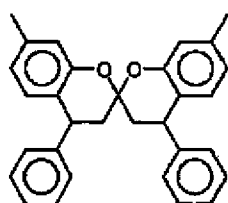
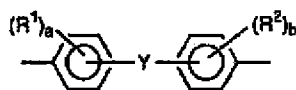
## 【化4】



(式中Ar<sub>1</sub>、Z及びnは上記の定義と同一) ☆

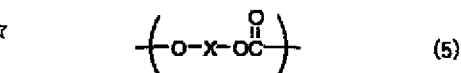
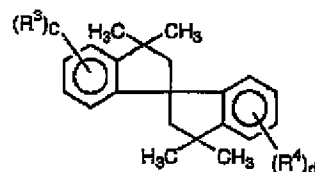
【請求項6】 請求項4における一般式(3)および一般式(5)で表される構成単位からなり、一般式(3)で表される構成単位の組成比をk、一般式(5)で表される構成単位の組成比をjとしたときに組成比の割合が0 < k / (k + j) ≤ 1である芳香族ポリカーボネート樹脂。

## 【化5】



(ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基またはハロゲン原子である。またa及びbは各々独立し

☆



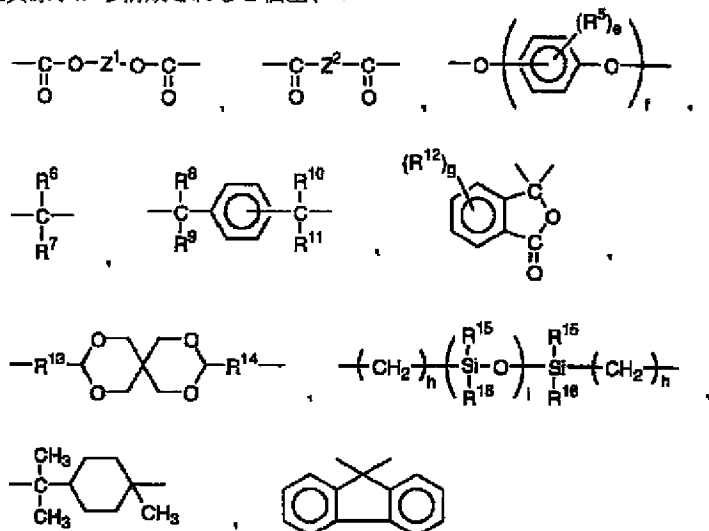
【式中、Xは置換または無置換の脂肪族2価基、置換または無置換環状脂肪族2価基、置換または無置換芳香族2価基、又はこれらを連結してできる2価基、又は、

## 【化6】

て0~4の整数であり、c及びdは各々独立して0~3の整数であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がそれぞれに複数個存在するときは同一でも異なっても良い。Yは単結

合、炭素原子数2～12の直鎖状のアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素原子数3～12の分岐状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1～10のアルキレン基と一つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成される2価基、\*

\* -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -COO-, または下記式  
【化7】



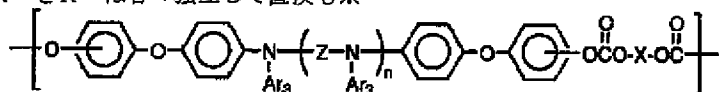
から選ばれ、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の脂肪族の2価基又は置換もしくは無置換のアリレン基を表し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>12</sup>はハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。またR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は結合して炭素数5～12の炭素環を形成してもよく、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>は単結合または炭素数1～4のアルキレン基を表し、R<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>は各々独立して置換も※

※しくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、eとgは0～4の整数、fは1又は2、hは0～20の整数、iは0～2000の整数を表す。)を表す。]

【請求項7】 請求項6における一般式(3)で表される構成単位が一般式(4)で表される構成単位であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂。

【請求項8】 下記一般式(6)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂。

【化8】



(6)

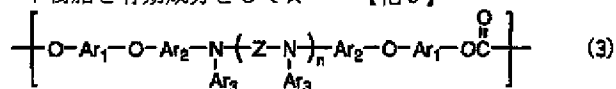
(式中Ar<sub>1</sub>、Z、Xおよびnは上記の定義と同一)

【請求項9】 アリールオキシ基と少なくとも一つのトリアリールアミン基とを有し、かつカルボニルジオキシ基がトリアリールアミン基のアリール基に結合したアリールオキシ基上のアリール基に置換されていることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂を有効成分として★

★含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項10】 請求項9における芳香族ポリカーボネート樹脂が一般式(3)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

【化9】



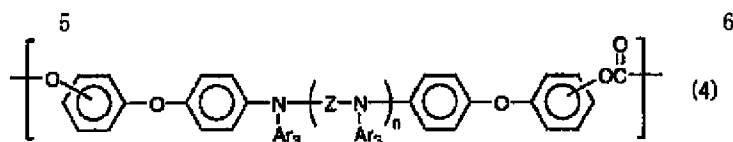
(3)

(式中Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は置換もしくは無置換のアリレン基、Ar<sub>3</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、Zはアリレン基または-Ar<sub>4</sub>-Za-Ar<sub>4</sub>-を表し、nは0または1を表す。Ar<sub>4</sub>は置換もしくは無置換のアリレン基、Zaは単結合、O、Sまたはアルキレン基を表す。)

す。)

【請求項11】 請求項10における芳香族ポリカーボネート樹脂が一般式(4)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

【化10】

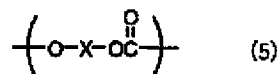


(式中  $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Z}$  及び  $n$  は上記の定義と同一)

【請求項12】 請求項10における一般式(3)および下記一般式(5)で表される構成単位からなり、一般式(3)で表される構成単位の組成比を  $k$ 、一般式

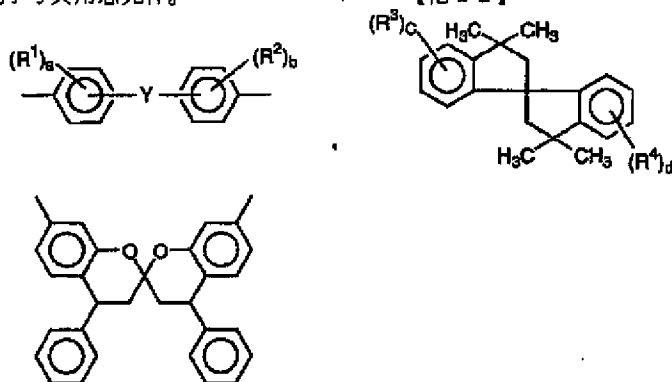
(5)で表される構成単位の組成比を  $j$  としたときに組成比の割合が  $0 < k / (k + j) \leq 1$  である芳香族ポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。

\*【化11】



[式中、 $\text{X}$ は置換または無置換の脂肪族2価基、置換または無置換環状脂肪族2価基、置換または無置換芳香族2価基、又はこれらを連結してできる2価基、又は、

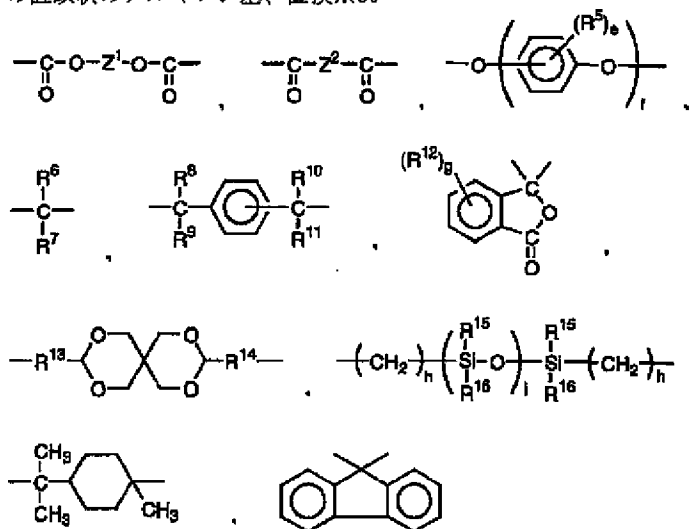
\*【化12】



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基またはハロゲン原子である。また  $a$  及び  $b$  は各々独立して0~4の整数であり、 $c$  及び  $d$  は各々独立して0~3の整数であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ がそれぞれに複数個存在するときは同一でも異なっても良い。 $\text{Y}$ は単結合、炭素原子数2~12の直鎖状のアルキレン基、置換※30

※もしくは無置換の炭素原子数3~12の分岐状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1~10のアルキレン基と一つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成される2価基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または下記式

【化13】

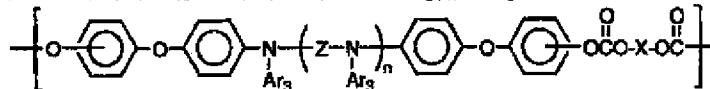


から選ばれ、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ は置換もしくは無置換の脂肪族の2価基又は置換もしくは無置換のアリレン基を表し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{12}$ はハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換も

しくは無置換のアリール基を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。

また $R^6$ と $R^7$ は結合して炭素数5~12の炭素環を形成してもよく、 $R^{13}$ と $R^{14}$ は単結合または炭素数1~4のアルキレン基を表し、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $e$ と $g$ は0~4の整数、 $f$ は1又は2、 $h$ は0~20の整数、 $i$ は0~2000の整数を表す。)を表す。]

【請求項13】 請求項12における一般式(3)で表\*



(6)

(式中 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Z}$ 、 $\text{X}$ 及び $n$ は上記と同一の定義)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用感光体材料として有用な芳香族ポリカーボネート樹脂並びにこれを用いた電子写真用感光体に関し、詳しくは感光層中に電荷輸送能を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を含有した高感度で且つ高耐久の電子写真用感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAと略称する)にホスゲンやジフェニルカーボネートを反応させて得られるポリカーボネート樹脂がその代表的なものとして知られている。かかるビスフェノールAからのポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、寸法精度および機械的強度などの面で優れた性質を有していることから、多くの分野で用いられている。

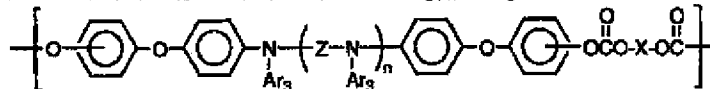
【0003】近年、有機感光体(OPC)が複写機、プリンターに多く使用されている。有機感光体の代表的な構成例として、導電性基板上に電荷発生層(CGL)、電荷輸送層(CTL)を順次積層した積層感光体が挙げられる。電荷輸送層は低分子電荷輸送材料(CTM)とバインダー樹脂より形成される。しかしながら、低分子電荷輸送材料の含有により、バインダー樹脂が本来有する機械的強度を低下させ、このことが感光体の摩耗性、傷、クラック等の原因となり、感光体の耐久性を損うものとなっている。

【0004】光導電性高分子材料としては古くはポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール等のビニル重合体が電荷移動錯体型の感光体として検討されたが、光感度の点で満足できるものではなかった。一方、前述の積層型感光体の欠点を改良すべく、電荷輸送能を有する高分子材料に関する検討がなされている。例えばトリフェニルアミン構造を有するアクリル系樹脂[M. Stolka et al, J. Polym. Sci., vol 21, 969 (198

\*される構成単位が一般式(4)で表される構成単位であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項14】 導電性支持体上に、下記一般式(6)で表される繰り返し単位からなる芳香族ポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【化14】



(6)

3) ]、ヒドラゾン構造を有するビニル重合体(Japan Hard Copy '89 P. 67)及びトリアリールアミン構造を有するポリカーボネート樹脂(米国特許4, 801, 517号、同4, 806, 443号、同4, 806, 444号、同4, 937, 165号、同4, 959, 288号、同5, 030, 532号、同5, 034, 296号、同5, 080, 989号各明細書、特開昭64-9964号、特開平3-221522号、特開平2-304456号、特開平4-11627号、特開平4-175337号、特開平4-18371号、特開平4-31404号、特開平4-133065号各公報)等であるが、実用化には至っていない。

【0005】又、M. A. Abkowitzらはテトラアリールベンジジン誘導体をモデル化合物として低分散型と高分子化されたポリカーボネートとの比較を行っているが、高分子系はドリフト移動度が一桁低いとの結果を得ている[Physical Review B 46 6705 (1992)]。この原因については明らかではないが、高分子化することにより機械的強度は改善されるものの、感度、残留電位等電気的特性に課題があることを示唆している。

【0006】この原因については明らかではないが、テトラアリールベンジジン誘導体に代表される、主鎖に電荷輸送性の骨格を有するポリマー、特にポリカーボネート樹脂においては、テトラアリールベンジジン骨格上のアリール基に置換された電子吸引性のカルボニルジオキシシ基と第3級アミンの電子供与性の効果により、電子の局在化が起り、この結果ホール移動に不利な分子設計になっていることが推察される。このことが高分子化することにより機械的強度は改善されるものの、感度、残留電位等電気特性が充分でない原因になっていると思われる。また、出発物質となるモノマーにおいては、第3級アミンのアリール基にヒドロキシル基が置換されているため、酸化され易い構造になっており、精製等が困難な現状である。

【0007】

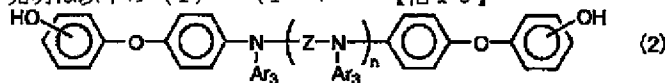
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術

の実情に鑑みてなされたものであって、有機感光体用の電荷輸送性高分子材料として特に有用な新規芳香族ポリカーボネート樹脂並びにそれを用いた電子写真用感光体を提供することを目的とする。

# 【0008】

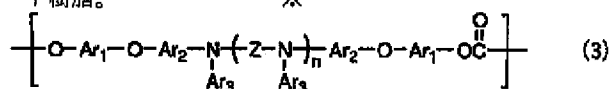
【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意検討した結果、トリアリールアミン構造上のアリール基に直接カルボニルジオキシ基を置換することなく、すなわちトリアリールアミン構造上のアリール基にアリールオキシ基を介してカルボニルオキシ基を導入することにより、電子の局在化を回避すると共に共役を拡大しかつ分子運動性の向上により、従来技術における電気特性上および機械特性上の課題が解決されることを見出した。また、一方出発物質となるジフェノール化合物は第三級アミンのアリール基上に直接ではなく、アリールオキシ基を介した形でヒドロキシル基が置換されていることから酸化されにくく、モノマーとしての取扱い性にも優れている。

【0009】本発明者らは鋭意検討した結果、特定の構成単位を含有する新規芳香族ポリカーボネート樹脂により上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の(1)～(1

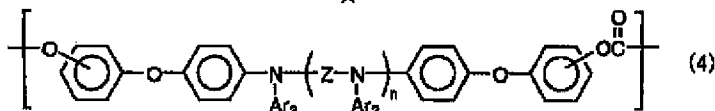


(式中 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Z}$ 及び $n$ は上記の定義と同一)

【0016】[4] 一般式[3]で表される構成単位を含有する芳香族ポリカーボネート樹脂。



【0018】(式中 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Ar}_3$ は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Z}$ はアリレン基または $-\text{Ar}_1-\text{Za}-\text{Ar}_1-$ を表し、 $n$ は0または1を表す。 $\text{Ar}_1$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Za}$ は単結合、0、Sまたはアルキレン基を表す。)



(式中 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Z}$ 及び $n$ は上記の定義と同一)

【0021】[6] 上記[4]における一般式(3)および一般式(5)で表される構成単位からなり、一般式(3)で表される構成単位の組成比を $k$ 、一般式(5)で表される構成単位の組成比を $j$ としたときに組成比の割合が $0 < k / (k + j) \leq 1$ である芳香族ポリカーボネート樹脂。

# 【0022】

【化19】

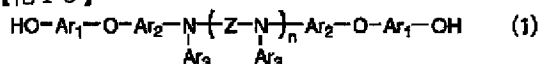
\* 4) よりなる。

【0010】[1] アリールオキシ基と少なくとも一つのトリアリールアミン基とを有し、かつヒドロキシル基がトリアリールアミン基のアリール基に結合したアリールオキシ基上のアリール基に置換されていることを特徴とするジフェノール化合物。

【0011】[2] 上記[1]におけるジフェノール化合物が一般式(1)で表されるジフェノール化合物。

# 【0012】

【化15】

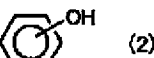


【0013】(式中 $\text{Ar}_1$ および $\text{Ar}_2$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Ar}_3$ は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Z}$ はアリレン基または $-\text{Ar}_1-\text{Za}-\text{Ar}_1-$ を表し、 $n$ は0または1を表す。 $\text{Ar}_1$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Za}$ は単結合、0、Sまたはアルキレン基を表す。)

【0014】[3] 上記[2]におけるジフェノール化合物が一般式(2)で表されるジフェノール化合物。

# 【0015】

【化16】



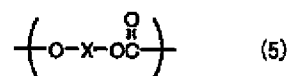
※【0017】

【化17】

★【0019】[5] 上記[4]における芳香族ポリカーボネート樹脂が一般式(4)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂。

# 【0020】

【化18】



【0023】[式中、 $\text{X}$ は置換または無置換の脂肪族2価基、置換または無置換環状脂肪族2価基、置換または無置換芳香族2価基、又はこれらを連結してできる2価基、又は、

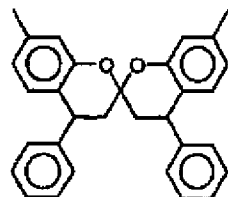
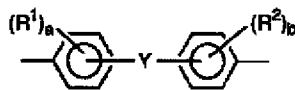
# 【0024】

【化20】

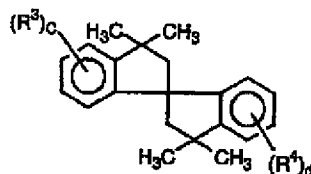


(7)

11



12

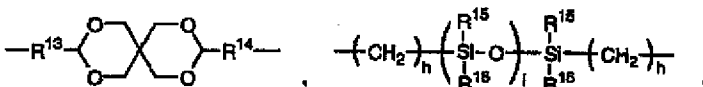
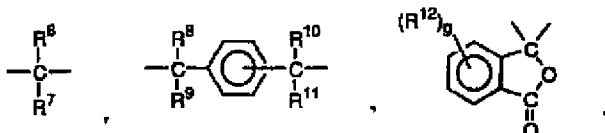
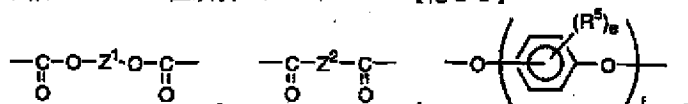


【0025】（ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基またはハロゲン原子である。またa及びbは各々独立して0～4の整数であり、c及びdは各々独立して0～3の整数であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ がそれぞれに複数個存在するときは同一でも異なっても良い。Yは単結合、炭素原子数2～12の直鎖状のアルキル

\*レン基、置換もしくは無置換の炭素原子数3～12の分岐状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1～10のアルキレン基と一つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成される2価基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、または下記式

【0026】

【化21】



【0027】から選ばれ、 $Z^1$ 、 $Z^2$ は置換もしくは無置換の脂肪族の2価基又は置換もしくは無置換のアリレン基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{12}$ はハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。また $R^6$ と $R^7$ は結合して炭素数5～12の炭素環を形成してもよく、 $R^{12}$ と $R^{13}$ は単結合または炭素数1～4のアルキレン基を表し、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は各々独

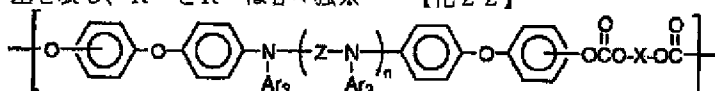
※立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、eとgは0～4の整数、fは1又は2、hは0～20の整数、iは0～2000の整数を表す。）を表す。]

【0028】[7]上記[6]における一般式(3)で表される構成単位が一般式(4)で表される構成単位であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂。

【0029】[8]下記一般式(6)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂。

【0030】

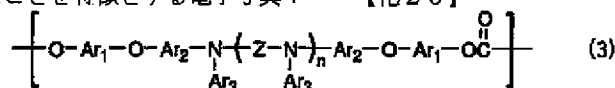
【化22】



(6)

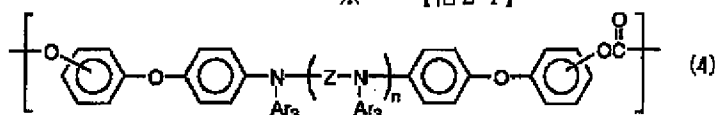
(式中 $Ar_3$ 、 $Z$ 、 $X$ および $n$ は上記の定義と同一)

【0031】 [9] アリールオキシ基と少なくとも一つのトリアリールアミン基とを有し、かつカルボニルジオキシ基がトリアリールアミン基のアリール基に結合したアリールオキシ基上のアリール基に置換されていることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真\*



【0034】 (式中 $Ar_1$ および $Ar_2$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $Ar_3$ は置換もしくは無置換のアリール基、 $Z$ はアリレン基または $-\text{Ar}_4-\text{Za}-\text{Ar}_4-$ を表し、 $n$ は0または1を表す。 $Ar_4$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $Za$ は単結合、 $O$ 、 $S$ またはアルキレン基を表す。)

※

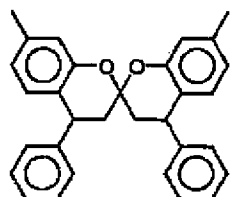
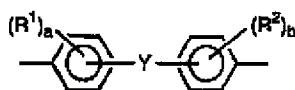


(式中 $Ar_3$ 、 $Z$ 及び $n$ は上記の定義と同一)

【0037】 [12] 上記 [10] における一般式 (3) および下記一般式 (5) で表される構成単位からなり、一般式 (3) で表される構成単位の組成比を $k$ 、一般式 (5) で表される構成単位の組成比を $j$ としたときに組成比の割合が $0 < k / (k + j) \leq 1$ である芳香族ポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【0038】

【化25】



【0041】 (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基またはハロゲン原子である。また $a$ 及び $b$ は各々独立して0~4の整数であり、 $c$ 及び $d$ は各々独立して0~3の整数であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ がそれぞれに複数個存在するときは同一でも異なっても良い。 $Y$ は単結合、炭素原子数2~12の直鎖状のアルキ

\*用感光体。

【0032】 [10] 上記 [9] における芳香族ポリカーボネート樹脂が一般式 (3) で表される芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

【0033】

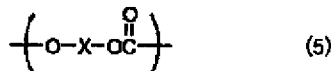
【化23】

※【0035】 [11] 上記 [10] における芳香族ポリカーボネート樹脂が一般式 (4) で表される芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

【0036】

【化24】

★

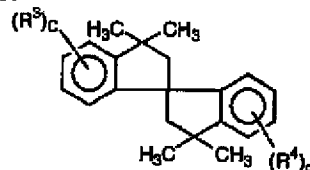


【0039】 [式中、 $X$ は置換または無置換の脂肪族2価基、置換または無置換環状脂肪族2価基、置換または無置換芳香族2価基、又はこれらを連結してできる2価基、又は、

【0040】

【化26】

★30



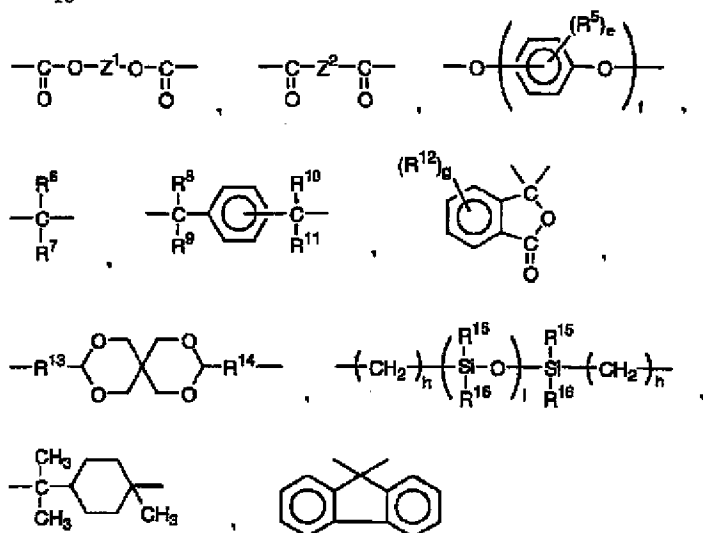
レン基、置換もしくは無置換の炭素原子数3~12の分岐状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1~10のアルキレン基と一つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成される2価基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または下記式

【0042】

【化27】

15

16



【0043】から選ばれ、 $Z^1$ 、 $Z^2$ は置換もしくは無置換の脂肪族の2価基又は置換もしくは無置換のアリレン基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ はハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。また $R^8$ と $R^9$ は結合して炭素数5～12の炭素環を形成してもよく、 $R^{13}$ と $R^{14}$ は単結合または炭素数1～4のアルキレン基を表し、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $e$ と $g$ は0～4の整数、 $f$  \*

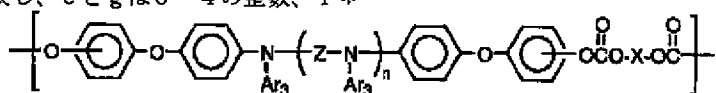
\*は1又は2、 $h$ は0～20の整数、 $i$ は0～2000の整数を表す。)を表す。]

【0044】[13] 上記[12]における一般式(3)で表される構成単位が一般式(4)で表される構成単位であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真用感光体。

【0045】[14] 導電性支持体上に、下記一般式(6)で表される繰り返し単位からなる芳香族ポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【0046】

【化28】



(6)

(式中 $Ar_3$ 、 $Z$ 、 $X$ 及び $n$ は上記と同一の定義)

【0047】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は前記一般式(1)より得られた電荷輸送能を有する前記一般式(3)、前記一般式(4)及び前記一般式(6)で表される構成単位を少なくとも含有するポリカーボネート樹脂であり、電荷輸送能を有する前記一般式(3)、前記一般式(4)及び前記一般式(6)で表される構成単位のみからなるポリカーボネート樹脂、または電荷輸送能を有する前記一般式(3)、前記一般式(4)及び前記一般式(6)で示される構成単位と電荷輸送能以外の特性を付与するための構成単位として前記一般式

(5)で表される構成単位とからなる共重合ポリカーボネート樹脂、または電荷輸送能を有する前記一般式

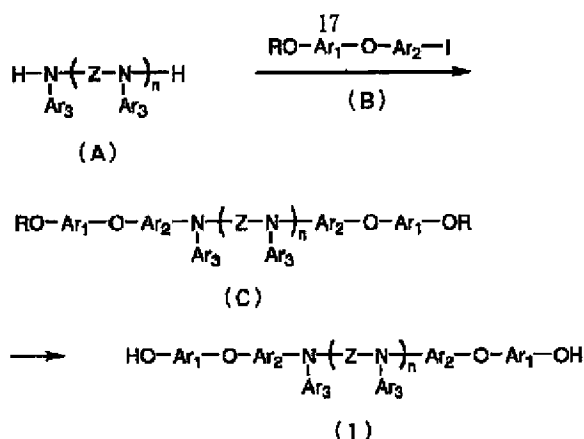
(6)で表される繰り返し単位からなる交互共重合ポリカーボネート樹脂である。これら芳香族ポリカーボネート樹脂は電荷輸送能をもち、且つ高い機械的強度を有

し、電子写真感光体の電荷輸送層に要求される電気的な性質、光学的な性質、機械的な性質を合わせ持ったものである。

【0048】上記一般式(1)で表されるジフェノール化合物は下記経路にその一例を示すが、第2級アミンの(A)とヨード化合物(B)とのウルマン反応により(C)を得、ついでエーテルの開裂反応により得られる。なお(A)で表される第2級アミンを製造する際、すなわち第一段階目のウルマン反応時に一般式(B)で表されるヨード化合物との反応により第2級アミンを製造することもできる。一般式(B)および一般式(C)におけるRは置換または無置換のアルキル基を表す。

【0049】

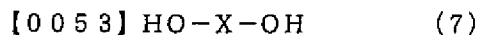
【化29】



【0050】エーテルの開裂反応としては、酸性試薬による方法と塩基性試薬による方法が挙げられる。酸性試薬としては臭化水素、ヨウ化水素、トリフルオロ酢酸、ピリジンの塩酸塩、濃塩酸、ヨウ化マグネシウムエチレート、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、三臭化ホウ素、三塩化ホウ素、三ヨウ化ホウ素等が、塩基性試薬としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウム、リチウム、ヨウ化ナトリウム、リチウムジフェニルホスフィド、ナトリウムチオラート等を挙げることができる。溶媒としては無水酢酸、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、DMF、ピリジン、トルエン、ブタノール等を挙げることができる。反応温度は用いる試薬の反応性によるが、一般的には $-10^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}$ の間で行われる。

【0051】こうして得られる一般式(1)で表されるジフェノール化合物は文献未記載の化合物であり、ヒドロキシル基から誘導される種々の材料の製造、例えばポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等のモノマーとしても有用であり、特にポリカーボネート樹脂用モノマーとして有用である。

【0052】以下に本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂について詳細に説明する。まず、本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法について説明する。本発明のポリカーボネート樹脂は、従来ポリカーボネート樹脂の製造法として公知の、ビスフェノールと炭酸誘導体との重合と同様の方法で製造できる。すなわち、前記一般式(1)あるいは(2)で表される電荷輸送能を有するジオールを少なくとも1種以上使用し、或いは、これらと下記一般式(7)で表されるジオールとを併用し、ビスアリアルカーボネートとのエステル交換法やホスゲン等のハロゲン化カルボニル化合物との溶液又は界面重合法、あるいはジオールから誘導されるビスクロロホーマート等のクロロホーマートを用いる方法等により製造される。



【0054】前記ハロゲン化カルボニル化合物を用いる方法において、該ハロゲン化カルボニル化合物として

は、ホスゲンの代わりにホスゲンの2量体であるトリクロロメチルクロロホーマートやホスゲンの3量体であるビス(トリクロロメチル)カーボネートも有用であり、塩素以外のハロゲンより誘導されるハロゲン化カルボニル化合物、例えば、臭化カルボニル、ヨウ化カルボニル、フッ化カルボニルも有用である。これら公知の製造法については例えばポリカーボネート樹脂ハンドブック(編者：本間精一、発行：日刊工業新聞社)等に記載されている。

【0055】前記したように、一般式(1)あるいは(2)で表される電荷輸送能を有するジオール1種以上と併用して前記一般式(7)で表されるジオールを使用し、機械的特性等の改良された共重合体とすることができ。この場合、一般式(7)で表されるジオールを1種あるいは複数併用してもよい。一般式(1)あるいは(2)で表される電荷輸送能を有するジオールと一般式(7)で表されるジオールとの割合は所望の特性により広い範囲から選択することができる。

【0056】又、適当な重合操作を選択することによって共重合体の中でもランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、ランダム交互共重合体、ランダムブロック共重合体等を得ることができる。例えば、一般式(1)あるいは(2)で表される電荷輸送能を有するジオールと一般式(7)で表されるジオールをはじめから均一に混合してホスゲンとの縮合反応を行えば一般式(3)あるいは(4)で表される構成単位と一般式(5)で表される構成単位とからなるランダム共重合体を得られる。又、幾種類かのジオールを反応の途中から加えることによりランダムブロック共重合体を得られる。又、一般式(7)で表されるジオールから誘導されるビスクロロホーマートと一般式(1)あるいは(2)で表される電荷輸送能を有するジオールとの縮合反応を行えば一般式(6)で表される繰り返し単位からなる交互共重合体を得られる。この場合、逆に一般式(1)あるいは(2)で表される電荷輸送能を有するジオールから誘導されるビスクロロホーマートと一般式(7)で表されるジオールとの縮合反応によっても同様に一般式(6)で表される繰り返し単位からなる交互共重合体を得られる。又、これらビスクロロホーマートとジオールとの縮合反応の際、ビスクロロホーマート及びジオールを複数使用することによりランダム交互共重合体を得られる。

【0057】ハロゲン化カルボニル化合物や、クロロホーマートを用いる方法において、界面重合で行う場合には、ジオールのアルカリ水溶液と水に対して実質的に不溶性であり、且つ、ポリカーボネート樹脂を溶解する有機溶媒との2相間で炭酸誘導体及び触媒の存在下に反応を行う。この際、高速攪拌や乳化物質の添加によって反応媒体を乳化させて行うことによって短時間で分子量分布の狭いポリカーボネート樹脂を得ることができる。ア

ルカリ水溶液に用いる塩基としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩等である。これらの塩基は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。好ましい塩基は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである。また、使用される水は蒸留水、イオン交換水が好ましい。有機溶媒は、例えば、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素、又は、それらの混合物である。又、それらにトルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等を混合した有機溶媒でもよい。有機溶媒は、好ましくは、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族ハロゲン化炭化水素であり、より好ましくは、ジクロロメタン又はクロロベンゼンである。

【0058】ポリカーボネート樹脂の製造時に使用されるポリカーボネート生成触媒は、3級アミン、4級アンモニウム塩、3級ホスフィン、4級ホスホニウム塩、含窒素複素環化合物及びその塩、イミノエーテル及びその塩、アミド基を有する化合物等である。ポリカーボネート生成触媒の具体例は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ヘキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-テトラメチレンジアミン、4-ピロリジノピリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-エチルピペリジン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、フェニルトリエチルアンモニウムクロライド、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルブチルホスフィン、テトラ(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド、ベンジルトリエチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、4-メチルピリジン、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、3-メチルピリダジン、4, 6-ジメチルピリミジン、1-シクロヘキシル-3, 5-ジメチルピラゾール、2, 3, 5, 6-テトラメチルピラジン等である。ポリカーボネート生成触媒は、好ましくは、3級アミンであり、特に好ましくは、トリエチルアミンである。これらのポリカーボネート生成触媒は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。これらの触媒は、ホスゲンやビスクロロホーメート体等の炭酸誘導体を反応系に加える前、及び又は、加えた後に添加することができる。

【0059】また、アルカリ水溶液中でのジオールの酸

化を防ぐためにハイドロサルファイト等の酸化防止剤を加えても良い。反応温度は通常0~40℃、反応時間は数分~5時間であり、反応中のpHは通常10以上に保つことが好ましい。

【0060】一方、溶液重合で行う場合は、ジオールを溶媒に溶解し、脱酸剤を添加し、これにビスクロロホーメート又は、ホスゲン又は、ホスゲンの多量体を添加することにより得られる。脱酸剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンのような第3級アミンおよびピリジンが使用される。また、反応に使用される溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素およびテトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル系の溶媒及びピリジンが好ましい。反応温度は通常0~40℃、反応時間は数分~5時間である。

【0061】又、エステル交換法によっても製造される。この場合、不活性ガス存在下にジオールとビスアリアルカーボネートを混合し、通常減圧下120~350℃で反応させる。減圧度は段階的に変化させ、最終的には1mmHg以下にして生成するフェノール類を系外に留去させる。反応時間は通常1~4時間程度である。

【0062】又、必要に応じて酸化防止剤を加えてもよい。ビスアリアルカーボネートとしてはジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等が挙げられる。

【0063】以上すべての重合操作において分子量を調節するために分子量調節剤として末端停止剤を用いることが望ましく、従って、本発明で使用されるポリカーボネート樹脂の末端には停止剤にもとづく置換基が結合してもよい。使用される末端停止剤は、1価の芳香族ヒドロキシ化合物、1価の芳香族ヒドロキシ化合物のハロホーメート誘導体、1価のカルボン酸または1価のカルボン酸のハライド誘導体である。1価の芳香族ヒドロキシ化合物は、例えば、フェノール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、p-エチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、2, 4-キシレノール、p-メトキシフェノール、p-ヘキシルオキシフェノール、p-デシルオキシフェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、p-ブromoフェノール、ペンタブromoフェノール、ペンタクロロフェノール、p-フェニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2, 4-ジ(1'-メチル-1'-フェニルエチル)フェノール、β-ナフトール、α-ナフトール、p-(2', 4', 4'-トリメチルクロマニル)フェノール、2-

(4'-メトキシフェニル)-2-(4"-ヒドロキシフェニル)プロパン等のフェノール類またはそれらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である。1価の芳香族ヒドロキシ化合物のハロホーメート誘導体は、上記の1価の芳香族ヒドロキシ化合物のハロホーメート誘導体などである。

【0064】また、1価のカルボン酸は、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、2, 2-ジメチルプロピオン酸、3-メチル酪酸、3, 3-ジメチル酪酸、4-メチル吉草酸、3, 3-ジメチル吉草酸、4-メチルカプロン酸、3, 5-ジメチルカプロン酸、フェノキシ酢酸等の脂肪酸類またはそれらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、安息香酸、p-メチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-ブトキシ安息香酸、p-オクチルオキシ安息香酸、p-フェニル安息香酸、p-ベンジル安息香酸、p-クロロ安息香酸等の安息香酸類またはそれらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である。1価のカルボン酸のハライド誘導体は、上記の1価のカルボン酸のハライド誘導体である。これらの末端封止剤は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。末端封止剤は、好ましくは、1価の芳香族ヒドロキシ化合物であり、より好ましくは、フェノール、p-tert-ブチルフェノールまたはp-ミルフェノールである。

【0065】又、機械的特性を改良するために重合時に分岐化剤を少量加えることもできる。使用される分岐化剤は、芳香族性ヒドロキシ基、ハロホーメート基、カルボン酸基、カルボン酸ハライド基または活性なハロゲン原子等から選ばれる反応基を3つ以上（同種でも異種でもよい）有する化合物である。分岐化剤の具体例は、フロログルシノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、2, 4-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]フェノール、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(2", 4"-ジヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)ホスフィン、1, 1, 4, 4-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス[4', 4'-ビス(4"-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジエチルベンゼン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、

1, 1, 2, 3-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4', 4"-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、3, 3', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ビス(クロロカルボニルオキシ)安息香酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、4-クロロカルボニルオキシイソフタル酸、5-ヒドロキシフタル酸、5-クロロカルボニルオキシフタル酸、トリメシン酸トリクロライド、シアヌル酸クロライド等である。これらの分岐化剤は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。

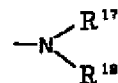
【0066】以上のようにして得られたポリカーボネート樹脂は重合中に使用した触媒や酸化防止剤、又、未反応のジオールや末端停止剤、又、重合中に発生した無機塩等の不純物を除去して使用される。これら精製操作も先のポリカーボネート樹脂ハンドブック（編者：本間精一、発行：日刊工業新聞社）等に記載されている従来公知の方法を使用できる。本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の好ましい分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量で1000~500000であり、より好ましくは10000~200000である。又、上記これらの方

法にしたがって製造された芳香族ポリカーボネート樹脂には、必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤等の添加剤を加えることができる。

【0067】一般式(1)、(2)のジフェニル化合物におけるAr<sub>1</sub>の置換もしくは無置換のアリール基としては以下のものを挙げるができる。フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデンフェニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基、ピリジニル基、ピロリジニル基、オキサゾリル基等が挙げられ、これらは上述した置換もしくは無置換のアルキル基、上述した置換もしくは無置換のアルキル基を有するアルコキシ基、及びフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、下記一般式で表されるアミノ基を置換基として有していてもよい。

【0068】

【化30】



【0069】[式中、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>はR<sup>1</sup>で定義される置換もしくは無置換のアルキル基、R<sup>1</sup>で定義される置換もしくは無置換のアリール基を表すと共にR<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>が共同で環を形成したり、アリール基上の炭素原子と共同で環を形成してもよい。(このような具体例としてビベ

リジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。)]

【0070】 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は上記 $Ar_3$ で示したアリール基から誘導される2価基。

Z; フェニレン、ナフチレン、ビフェニリレン、ターフェニリレン、ピレン-1, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、9, 9-ジメチルフルオレン-2, 7-ジイル、チオフェン-2, 5-ジイル、フラン-2, 5-ジイル、N-エチルカルバゾール-3, 6-ジイル等が挙げられこれらは置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基およびハロゲン原子を置換基として有しても良い。

【0071】Zにおける $Ar_1$ ; フェニレン、ナフチレン、ビフェニリレン、ターフェニリレン等が挙げられこれらは置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基およびハロゲン原子を置換基として有しても良い。

【0072】一般式(7)のXが脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基である場合のジオールの代表的具体例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、キシリレンジオール、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシブチル)ベンゼン、1, 4-ビス(5-ヒドロキシペンチル)ベンゼン、1, 4-ビス(6-ヒドロキシヘキシル)ベンゼン、イソホロレンジオール等である。

【0073】またYは一つ以上の炭素数1~10のアルキレン基と一つ以上の酸素原子及び硫黄原子から構成される2価基の具体例としては $OCH_2CH_2O$ 、 $OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$ 、 $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC$ 、 $H_2CH_2O$ 、 $OCH_2CH_2CH_2O$ 、 $OCH_2CH_2CH_2CH_2O$ 、 $OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O$ 、 $OC$ 、 $H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O$ 、 $CH_2O$ 、 $CH_2CH_2O$ 、 $CH_2CH_2OCH_2CH_2O$ 、 $CH_2CH_2O$ 、 $SCH_2OCH_2S$ 、 $CH_2OCH_2$ 、 $OCH_2OCH_2$

$O$ 、 $SCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2S$ 、 $OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2O$ 、 $SCH_2S$ 、 $SCH_2CH_2S$ 、 $SCH_2CH_2CH_2S$ 、 $SCH_2CH_2CH_2CH_2S$ 、 $SCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2S$ 、 $SCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2S$ 、 $SCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2S$ 、 $SCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2S$ 等が挙げられる。

【0074】また炭素原子数3~12の分岐状のアルキレン基に修飾する置換基としては置換もしくは無置換のアリール基またはハロゲン原子が挙げられる。

【0075】これらの中で、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基はいずれも本発明中で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基と同様である。又、 $Z^1$ 、 $Z^2$ が置換もしくは無置換の脂肪族の2価基である場合としてはXが脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基である場合のジオールからヒドロキシ基を除いた2価基を挙げることができる。又、 $Z^1$ 、 $Z^2$ が置換もしくは無置換のアリレン基である場合としては本発明中で定義された置換もしくは無置換のアリール基から誘導される2価基を挙げることができる。

【0076】これらXが芳香族の2価基である場合の好ましいジオールの代表的具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ジメチルプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロ

キシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘプタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ノルボルナン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、エチレングリコールビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、1, 3-ビス (4-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ケトン、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-6, 6'-ジヒドロキシスピロ (ビス) インダン、3, 3', 4, 4'-テトラヒドロ-4, 4', 4'-テトラメチル-2, 2'-スピロビ (2H-1-ベンゾピラン) -7, 7'-ジオール、トランス-2, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-ブテン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) キサンテン、1, 6-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 6-ヘキサンジオン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (4-ヒドロキシ

フェニル) -m-キシレン、2, 6-ジヒドロキシジベンゾ-p-ジオキシシ、2, 6-ジヒドロキシチアントレン、2, 7-ジヒドロキシフェノキサチン、9, 10-ジメチル-2, 7-ジヒドロキシフェナジン、3, 6-ジヒドロキシジベンゾフラン、3, 6-ジヒドロキシジベンゾチオフェン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシピレン、ハイドロキノ、レゾルシン、4-ヒドロキシフェニル-4-ヒドロキシベンゾエート、エチレングリコール-ビス (4-ヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール-ビス (4-ヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコール-ビス (4-ヒドロキシベンゾエート)、p-フェニレン-ビス (4-ヒドロキシベンゾエート)、1, 6-ビス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) -1H, 1H, 6H, 6H-パーフルオロヘキサン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) -1H, 1H, 4H, 4H-パーフルオロブタン、1, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) テトラメチルジシロキサン、フェノール変性シリコーンオイル等が挙げられる。又、ジオール2モルとイソフタルイルクロライド又はテレフタルイルクロライド1モルとの反応により製造されるエステル結合を含む芳香族ジオール化合物も有用である。

#### 【0077】

【発明の実施の形態】以上本発明の電子写真用感光体に使用される電荷輸送能を有するポリカーボネート樹脂の構造について説明してきたが、このものを感光層中に含有させる実施形態について以下に説明する。

【0078】本発明の感光体の断面図を図1～図6に示す。本発明の感光体は前記のような芳香族ポリカーボネート樹脂の1種または2種以上を感光層2 (2', 2'', 2''', 2''', 2''', 2''', 2''', 2''') に含有させたものであるが、これらの応用の仕方によって図1、図2、図3、図4、図5あるいは図6に示したごとく用いることができる。

【0079】図1における感光体は導電性支持体1上に増感染料及び芳香族ポリカーボネート樹脂、場合により結合剤 (結着樹脂) よりなる感光層2が設けられたものである。ここでの芳香族ポリカーボネート樹脂は光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成及び移動は芳香族ポリカーボネート樹脂を介して行われる。しかしながら、芳香族ポリカーボネート樹脂は光の可視領域においてほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のためには、可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

【0080】図2における感光体は導電性支持体1上に電荷発生物質3を電荷輸送能を有する芳香族ポリカーボネート樹脂単独あるいは結合剤と併用してなる電荷輸送媒体4の中に分散せしめた感光層2' が設けられたものである。ここでの芳香族ポリカーボネート樹脂は単独で

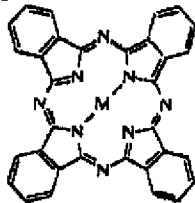




ウン5 (CI 73410)、シーアイバットダイ (CI 73030) などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレット B (バイエル社製)、インダンスレンスカーレット R (バイエル社製) などのペリレン系顔料などが挙げられる。フタロシアニン顔料としては、下記式で表されるフタロシアニン骨格を有する化合物で、M (中心金属) は、金属および無金属 (水素) の元素があげられる。

【0089】

【化31】



一般式 (N)

【0090】ここであげられるM (中心金属) は、H、Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Np、Am等の単体、もしくは酸化物、塩化物、フッ化物、水酸化物、臭化物などの2種以上の元素からなる。中心金属は、これらの元素に限定されるものではない。本発明におけるフタロシアニン骨格を有する電荷発生物質とは、少なくとも一般式 (N) の基本骨格を有していればよく、2量体、3量体など多量体構造を持つもの、さらに高次の高分子構造を持つものでもかまわない。また基本骨格に様々な置換基があるものでもかまわない。

【0091】これらの様々なフタロシアニンのうち、中心金属にTiOを有するオキソチタニウムフタロシアニン、Hを有する無金属フタロシアニンは、感光体特性的に、特に好ましい。

【0092】またこれらのフタロシアニンは、様々な結晶系を持つことも知られており、例えばオキソチタニウムフタロシアニンの場合、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、m、 $\gamma$ 型等、銅フタロシアニンの場合、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 等の結晶多系を有している。同じ中心金属を持つフタロシアニンにおいても、結晶系が変わることにより、種々の特性も変化する。その中で、感光体特性も、このような結晶系変化に伴い、変化することが報告されている。(電子写真学会誌 第29巻 第4号 (1990)) このことから、各フタロシアニンは、感光体特性的に、最適な結晶系が存在し、特にオキソチタニウムフタロシアニンにおいては、 $\gamma$ 型の結晶系が望ましい。

【0093】また、これらの電荷発生物質は、フタロシアニン骨格を有する電荷発生物質を2種以上混合してい

てもかまわない。さらにそれ以外の電荷発生物質と混合していてもかまわない。この場合に混合する電荷輸送物質としては、無機系材料及び有機系材料があげられる。

【0094】更に図3に示した感光体を作製するには、導電性支持体1に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の微粒子3を必要によって結合剤を溶解した適当な溶媒中に分散した分散液を塗布し乾燥するかして、更に必要であればバフ研磨などの方法によって表面仕上げ、膜厚調整などを行って電荷発生層5を形成し、この上に1種又は2種以上の電荷輸送能を有する芳香族ポリカーボネート樹脂あるいは結合剤と併用し溶解した溶液を塗布し乾燥して電荷輸送層4を形成すればよい。なおここで電荷発生層5の形成に用いられる電荷発生物質は、前記の感光層2'の説明と同じものである。

【0095】電荷発生層5の厚さは5 $\mu$ m以下、好ましくは2 $\mu$ m以下であり、電荷輸送層4の厚さは3~50 $\mu$ m、好ましくは5~40 $\mu$ mが適当である。電荷発生層5が電荷発生層物質の微粒子3を結合剤中に分散させたタイプのものにあつては、電荷発生物質の微粒子3の電荷発生層5に占める割合は10~100重量%、好ましくは50~100重量%程度である。又、電荷輸送層4に占める電荷輸送能を有するポリカーボネート樹脂の量は40~100重量%である。

【0096】なお、図3における感光層2'に低分子電荷輸送物質を含有してもよいことは前記のとおりであるが、ここに用いられる該電荷輸送物質としては下記のもの挙げられる。オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体 (特開昭52-139065号、同52-139066号公報に記載)、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体 (特開平3-285960号公報に記載)、ベンジジン誘導体 (特公昭58-32372号公報に記載)、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体 (特開昭57-73075号公報に記載)、ヒドラゾン誘導体 (特開昭55-154955号、同55-156954号、同55-52063号、同56-81850号などの公報に記載)、トリフェニルメタン誘導体 (特公昭51-10983号公報に記載)、アントラセン誘導体 (特開昭51-94829号公報に記載)、スチリル誘導体 (特開昭56-29245号、同58-198043号各公報に記載)、カルバゾール誘導体 (特開昭58-58552号公報に記載)、ピレン誘導体 (特開平2-94812号公報に記載) など。

【0097】図4に示した感光体を作成するには、図3に示した感光体上に本発明の電荷輸送能を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を単独であるいは結合剤と併用して溶解し塗布し、乾燥して、保護層6が設けられる。保護層の厚さは0.15~10 $\mu$ mが好ましい。保護層6中に占める本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の量は40~100重量%である。

【0098】図5に示した感光体を作成するには導電性

支持体 1 上に電荷輸送能を有する芳香族ポリカーボネート樹脂あるいは結合剤と併用し溶解した溶液を塗布し、乾燥して電荷輸送層 4 を形成したのち、この電荷輸送層の上に電荷発生層物質の微粒子を必要によって結合剤を溶解した溶媒中に分散した分散液をスプレー塗工等の方法で塗布乾燥して電荷発生層 5 を形成すればよい。電荷発生層あるいは電荷輸送層の量比は図 3 で説明した内容と同様である。

【0099】このようにして得られた感光体の電荷発生層 5 の上に前述の保護層 6 を形成することにより、図 6 に示す感光体を作成できる。なお、これらのいずれの感光体製造においても、導電性支持体 1 にはアルミニウムなどの金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは導電処理を施した紙などが用いられる。

【0100】又、結合剤としてはポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性で且つ接着性のある樹脂はすべて使用できる。必要により可塑剤が結合剤に加えられているが、そうした可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレートが例示できる。また必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、滑剤などの添加剤を加えることができる。

【0101】更に以上のようにして得られる感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層又はバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウム、酸化チタンなどであり、また膜厚は 1 μm 以下が好ましい。

【0102】本発明の感光体を用いて複写を行うには、感光面に帯電、露光を施した後、現像を行い必要によって紙などへ転写を行う。本発明の感光体は感度が高く、また耐久性に優れている。

【0103】以下、実施例により本発明を説明する。なお、下記実施例において、部はすべて重量部である。

#### 実施例 1

p-トルイジン 2.54 g、4-ヨード-4'-メトキシジフェニルエーテル 17.0 g、無水炭酸カリウム

7.20 g および銅粉 0.83 g をニトロベンゼン 40 ml に採り窒素気流下 9 時間加熱還流した。室温まで放冷後不溶部を濾過除去した後、溶媒を減圧下留去し淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理（溶離液；トルエン/n-ヘキサン=5/1 vol.）した後エタノール-トルエンの混合溶媒から再結晶して無色板状晶の 4-メチル-4', 4''-ビス（4-メトキシフェノキシ）トリフェニルアミン 3.87 g を得た。

融点 115.5~116.5℃

元素分析値 (%) 実測値 (計算値)

C 78.54 (78.69) H 5.77 (5.82)

N 2.69 (2.78)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; δ (ppm)

2.29 (CH<sub>3</sub>, 3H), 3.78 (OCH<sub>3</sub>, 6H), 6.82~7.04 (Aromatic, 20H).

#### 【0104】実施例 2

4-メチル-4', 4''-ビス（4-メトキシフェノキシ）トリフェニルアミン 7.90 g を乾燥塩化メチレン 50 ml に溶解しこれに窒素気流下、三臭化ホウ素 8.40 g を塩化メチレン 25 ml に溶解した溶液を 0~3℃で 50 分を要して滴下した。滴下後室温にて 30 分攪拌した後、水を加え酢酸エチルで抽出し有機層を 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、ついで水洗したのち溶媒を減圧下留去し淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理（溶離液；トルエン/酢酸エチル=5/1 vol.）して無色ガラス質の 4-メチル-4', 4''-ビス（4-ヒドロキシフェノキシ）トリフェニルアミン 6.30 g を得た。

元素分析値 (%) 実測値 (計算値)

C 78.00 (78.29) H 5.33 (5.31)

N 2.81 (2.95)

赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を図 7 に示した。


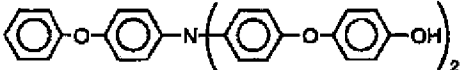
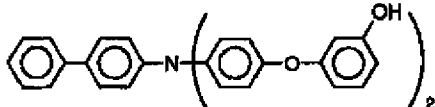
#### 【0105】実施例 3~5

実施例 1 の方法に準じてジメトキシ体を得、ついで実施例 2 の方法に準じて表 1 に示すジフェノール化合物を得た。

#### 【0106】

【表 1】

表 1

実施例 No.	ジフェノール化合物	融点 (°C)	元素分析 (%) 実測値 (計算値)		
			C	H	N
3		150.5~152.0	80.76(80.42)	4.96(5.07)	2.55(2.61)
4		ガラス質	77.74(78.09)	4.90(4.93)	2.37(2.53)
5		127.2 (TG-DTA吸熱ピーク)	80.50(80.42)	5.12(5.07)	2.47(2.61)

## 【0107】実施例6

N, N'-ビス[4-(4-メトキシフェノキシ)フェニル]ジフェニルエーテル-4, 3'-ジアミン8.62g、ヨードベンゼン50.0g、炭酸カリウム15.5gおよび銅粉0.96gを窒素気流下18時間加熱還流した。室温まで放冷後不溶部を濾過除去した後、溶媒を減圧下留去し淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理(溶離液; トルエン/n-ヘキサン=4/1 vol.)して無色油状物のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(4-メトキシフェノキシ)フェニル]ジフェニルエーテル-4, 3'-ジアミン9.8gを得た。赤外吸収スペクトル(液膜法)では1220cm<sup>-1</sup>、1040cm<sup>-1</sup>にエーテルの伸縮振動が認められた。

## 【0108】実施例7

実施例6で得られたジメトキシ体9.8gを乾燥塩化メチレン50mlに溶解し窒素気流下、三臭化ホウ素6.56gを塩化メチレン20mlに溶解した溶液を0~2℃で40分を要して滴下した。滴下後室温にて4時間攪拌した後、水を加え有機層を水、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、ついで水洗したのち溶媒を減圧下留去し淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理(溶離液; トルエン/酢酸エチル=5/1 vol.)して無色ガラス質のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ジフェニルエーテル-4, 3'-ジアミン6.12gを得た。

元素分析値 (%) 実測値 (計算値)

C 79.86 (79.97) H 5.06 (5.04)  
N 3.59 (3.89)

赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) を図8に示した。

## 【0109】実施例8

N, N'-ジフェニルベンジジン7.40g、4-ヨード-3'-メトキシジフェニルエーテル16.00g、

炭酸カリウム15.43gおよび活性化銅粉末0.78gをオルトジクロロベンゼン45mlに採り、窒素気流下水を系外に除きながら30時間加熱還流した。室温まで放冷した後、濾過助剤を用いて不溶部を除去し濾液を減圧下乾固した後、シリカゲルカラムクロマト処理(溶離液; トルエン/ヘキサン=4/1)し無色粉末のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(3-メトキシフェノキシ)フェニル]ベンジジン13.40gを得た。

融点 ガラス質

元素分析値 (%) 実測値 (計算値)

C 81.82 (81.93) H 5.73 (5.51)  
N 3.52 (3.82)

30 赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) を図9に示した。

## 【0110】実施例9

実施例8で得られたN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(3-メトキシフェノキシ)フェニル]ベンジジンを実施例7で示した方法に準じて脱メチル化を実施しN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ベンジジンを得た。

融点 212.0℃ (TG-GTA 吸熱ピーク)

元素分析値 (%) 実測値 (計算値)

30 C 81.52 (81.79) H 5.02 (5.16)  
N 3.78 (3.98)

赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法) を図10に示した。

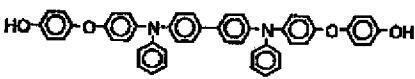
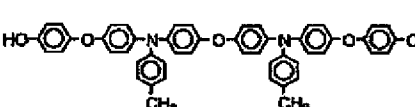
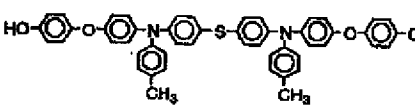
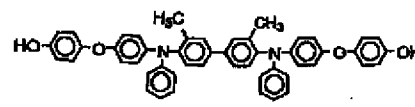
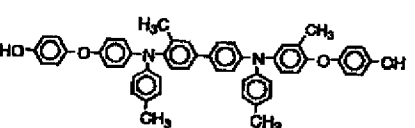
## 【0111】実施例10~14

実施例8に準ずる方法によりジメトキシ体を得、ついで実施例9の方法に準じて表2に示すジフェノール化合物を得た。

## 【0112】

## 【表2】

表2

実施例 No.	ジフェノール化合物	融点 (°C)	元素分析 (%) 実測値 (計算値)		
			C	H	N
10		232.5 (DSC融点ピーク)	81.74(81.79)	5.12(5.16)	3.72(3.88)
11		132.0 (TG-DTA融点ピーク)	79.95(80.19)	5.31(5.38)	3.43(3.74)
12		111.2 (TG-DTA融点ピーク)	78.90(78.50)	5.20(5.28)	3.57(3.66)
13		ガラス質 (Tg 95.2)	82.31(81.84)	5.44(5.50)	3.70(3.82)
14		ガラス質 (Tg 72.2)	82.06(82.08)	5.67(5.63)	3.37(3.68)

## 【0113】実施例15

実施例2で得られたジフェノール化合物2.69g、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン1.97gおよび4-tert-ブチルフェノール39mgを水酸化ナトリウム2.60gとナトリウムヒドロサルファイト83mgを水33mlに溶解した溶液とともに、窒素気流下20分室温撹拌した。激しく撹拌しながら20℃にてビス(トリクロロメチル)カーボネート2.31gを塩化メチレン28mlに溶解した溶液を一度に加え15分撹拌を行った後、トリエチルアミン1滴を加え室温にて1時間撹拌した。内容物を塩化メチレンで希釈した後、有機層を分液し、これを3%の水酸化ナトリウム水溶液、2%の塩酸水溶液の順で洗浄し、その後水層の電導度が蒸留水の電導度とほぼ等しくなるまで蒸留水洗浄した。有機層を多量のメタノール中に滴下し、濾過、乾燥して無色のポリカーボネート樹脂N

o. 1 4.18gを得た。赤外線吸収スペクトル(薄膜法)を図11に示した。


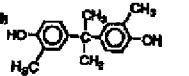
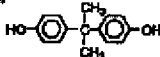
【0114】表3に分析結果を示した。表中の組成比は請求項6で示したkおよびjを表す。また表中の分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量を表す。示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度を併せて表3に示した。

## 【0115】実施例16~32

実施例15で使用したジフェノール化合物およびジオール化合物を表3に示したものに代える他は実施例15に準じて本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。分析結果を併せて表3に示した。

## 【0116】

## 【表3】

実施例No.	使用した ジフェニール化合物	使用した ジオール化合物	ポリマー組成比 k	l	数平均分子量 ( $\times 10^4$ )	重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )	ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	元素分析 (%)	実測値/計算値	
							C	H	N	
15 (例No.1)	実施例4記載化合物		0.435	0.564	4.37	9.85	159.9	77.14 /77.02	5.42 /5.29	1.54 /1.58
		(以両ビスフェノールZとする)								
16 (例No.2)	実施例4記載化合物	ビスフェノールZ	0.380	0.610	4.24	9.45	154.1	77.01 /77.05	5.24 /5.18	1.28 /1.35
17 (例No.3)	実施例7記載化合物	ビスフェノールZ	0.320	0.680	4.13	9.89	153.7	78.82 /78.22	5.25 /5.21	1.85 /2.04
18 (例No.4)	実施例9記載化合物	ビスフェノールZ	0.399	0.601	5.44	14.14	174.1	78.20 /78.27	5.19 /5.22	1.32 /1.33
19 (例No.5)	実施例9記載化合物	ビスフェノールZ	0.380	0.620	3.25	9.53	151.0	78.51 /78.27	5.25 /5.23	1.36 /1.40
20 (例No.6)	実施例9記載化合物		0.380	0.611	3.84	13.51	132.4	77.98 /77.85	5.30 /5.23	1.29 /1.38
		(以両ビスフェノールCとする)								
21 (例No.7)	実施例9記載化合物	ビスフェノールZ	0.325	0.675	9.53	8.73	184.1	78.97 /78.18	5.32 /5.58	1.87 /2.09
22 (例No.8)	実施例9記載化合物	ビスフェノールC	0.316	0.684	2.75	9.75	140.1	78.50 /78.73	5.34 /5.48	1.88 /2.09
23 (例No.9)	実施例9記載化合物		0.294	0.706	3.26	9.39	154.7	78.26 /78.21	5.08 /5.08	1.78 /2.06
24 (例No.10)	実施例10記載化合物	ビスフェノールZ	0.245	0.755	2.89	7.24	102.3	78.81 /78.87	5.30 /5.51	1.88 /1.71
25 (例No.11)	実施例10記載化合物	ビスフェノールC	0.318	0.681	3.10	9.53	148.6	78.60 /78.49	5.35 /5.58	1.73 /1.86
26 (例No.12)	実施例11記載化合物	ビスフェノールZ	0.810	0.690	9.81	11.83	187.3	78.16 /78.36	5.55 /5.59	1.68 /1.86
27 (例No.13)	実施例11記載化合物	ビスフェノールC	0.301	0.699	4.09	10.82	140.7	77.84 /77.92	5.78 /5.82	1.73 /1.98
28 (例No.14)	実施例12記載化合物	ビスフェノールZ	0.305	0.695	1.88	13.56	168.8	77.11 /77.49	5.40 /5.45	1.89 /1.82
29 (例No.15)	実施例12記載化合物	ビスフェノールC	0.286	0.714	3.99	14.74	144.5	78.78 /77.05	5.47 /5.57	1.43 /1.82
30 (例No.16)	実施例10記載化合物	-	1	0	8.52	28.5	194.8	80.48 /80.53	4.81 /4.89	3.61 /3.83
		{単環ポリマー}								
31 (例No.17)	実施例13記載化合物	ビスフェノールC	0.594	0.406	7.17	22.58	186.7	79.87 /79.88	5.22 /5.33	2.61 /2.34
32 (例No.18)	実施例14記載化合物	ビスフェノールC	0.496	0.514	4.89	14.70	185.0	79.14 /79.71	5.53 /5.87	2.34 /2.58

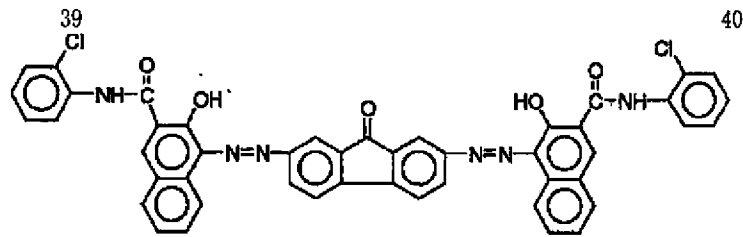
## 【0117】実施例33

アルミ板上にメタノール/ブタノール混合溶媒に溶解したポリアミド樹脂 (CM-8000; 東レ社製) 溶液をドクターブレードで塗布し、自然乾燥して0.3  $\mu\text{m}$  の中間層を設けた。この上に電荷発生物質として下記式で表されるビスアゾ化合物をシクロヘキサノンとメチルエ

40 チルケトンの混合溶媒中でボールミルにより粉砕し、得られた分散液をドクターブレードで塗布し、自然乾燥して約0.5  $\mu\text{m}$  の電荷発生層を形成した。

【0118】

【化32】



【0119】次に電荷輸送物質として実施例15で得られた樹脂No. 1のポリカーボネート樹脂をジクロロメタンに溶解し、この溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、自然乾燥し、次いで120℃で20分間乾燥して厚さ20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成して感光体を作製した。

【0120】かくしてつくられた感光体について市販の静電複写紙試験装置〔株〕川口電機製作所製SP428型〕を用いて暗所で-6kVのコロナ放電を20秒間行なって帯電せしめた後、感光体の表面電位 $V_m$  (V)を測定し、更に20秒間暗所に放置した後、表面電位 $V_o$  (V)を測定した。次いでタングステンランプ光を感光\*

\* 体表面での照度が4.5 luxになるように照射して、 $V_o$ が1/2になるまでの時間(秒)を求め、露光量 $E_{1/2}$  (lux $\cdot$ sec)を算出した。その結果を表6に示す。

【0121】実施例34~50

実施例33で用いられた実施例15のポリカーボネート樹脂の代わりに実施例16~32で得られたポリカーボネート樹脂を用いる以外は実施例33と同様に感光体を作製し、評価した。その結果を表4にまとめて記す。

【0122】

【表4】

実施例No.	ポリカーボネート樹脂	$-V_m$ (V)	$-V_o$ (V)	$E_{1/2}$ (lux $\cdot$ sec)
33	実施例15 (樹脂No. 1)	1622	1489	3.92
34	実施例16 (樹脂No. 2)	1512	1375	4.41
35	実施例17 (樹脂No. 3)	1643	1555	2.75
36	実施例18 (樹脂No. 4)	1639	1555	3.04
37	実施例19 (樹脂No. 5)	1627	1468	2.42
38	実施例20 (樹脂No. 6)	1606	1487	2.47
39	実施例21 (樹脂No. 7)	1422	1201	1.89
40	実施例22 (樹脂No. 8)	1482	1265	1.73
41	実施例23 (樹脂No. 9)	1408	1102	1.78
42	実施例24 (樹脂No. 10)	1525	1388	1.73
43	実施例25 (樹脂No. 11)	1522	1351	1.60
44	実施例26 (樹脂No. 12)	1551	1410	1.95
45	実施例27 (樹脂No. 13)	1579	1446	1.89
46	実施例28 (樹脂No. 14)	1414	1174	2.09
47	実施例29 (樹脂No. 15)	1446	1229	1.95
48	実施例30 (樹脂No. 16)	1137	889	1.29
49	実施例31 (樹脂No. 17)	1566	1485	1.68
50	実施例32 (樹脂No. 18)	1619	1476	2.15

【0123】

【発明の効果】本発明は、主鎖に電荷輸送性の骨格を有するポリマー、特にポリカーボネート樹脂において、トリアリールアミン構造上のアリール基にアリーロキシ基の二価基を介してカルボニルジオキシ基を導入することにより、電子の局在化を回避し、かつ分子運動性の向上により、電子写真感光体としての電気特性および機械特性を向上する。又、請求項1、2のジフェノール化合物は、第三級アミンのアリール基上に直接ではなく、アリーロキシ基を介した形でヒドロキシル基が置換されていることから、酸化されにくく、モノマーとしての取扱性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の一例を示す断面図。

【図2】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図。

【図3】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図。

【図4】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図。

【図5】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図。

【図6】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図。

【図7】本発明の実施例2の化合物の赤外吸収スペクトル図。

【図8】本発明の実施例7の化合物の赤外吸収スペクトル図。

【図9】本発明の実施例8の化合物の赤外吸収スペクトル図。

【図10】本発明の実施例9の化合物の赤外吸収スペクトル図。

【図11】本発明の実施例15の化合物の赤外吸収スペ

クトル図。

【符号の説明】

1 導電性支持体

2, 2', 2'', 2''', 2'''' ,

2'''''' 感光層

\* 3 電荷発生物質

4 電荷輸送層又は電荷輸送媒体

5 電荷発生層

6 保護層

\*

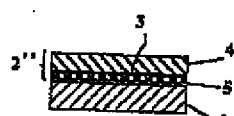
【図 1】



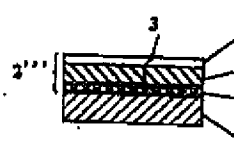
【図 2】



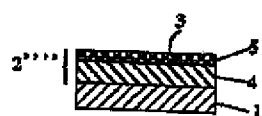
【図 3】



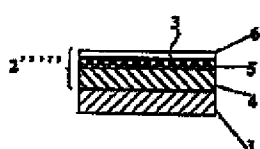
【図 4】



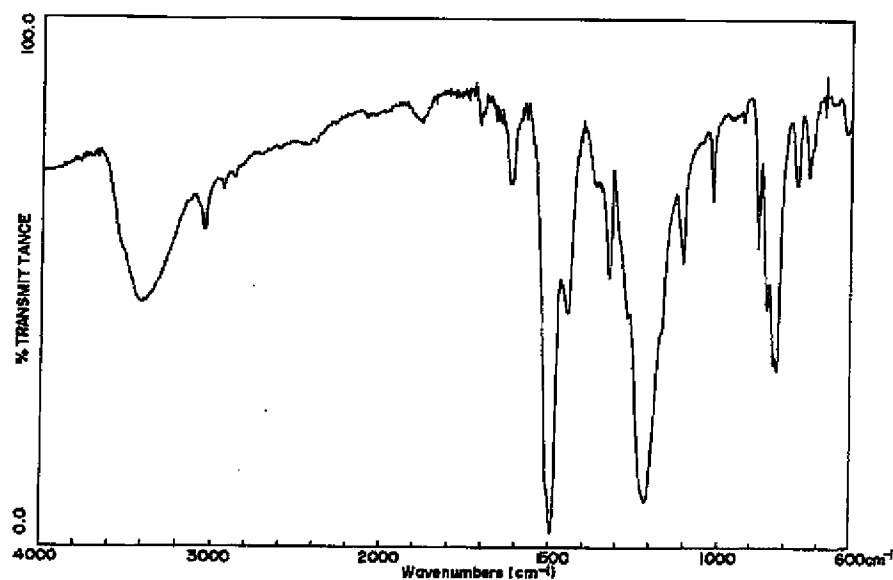
【図 5】



【図 6】

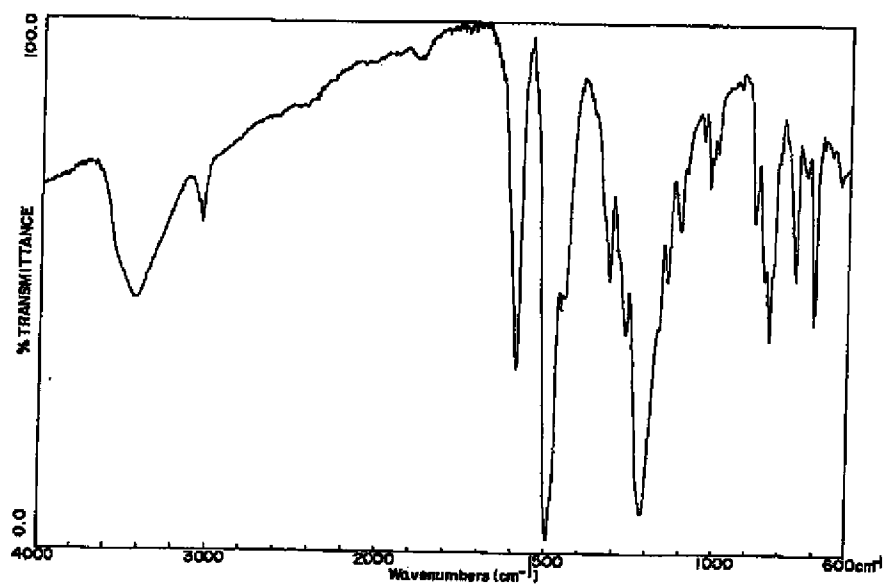


【図 7】

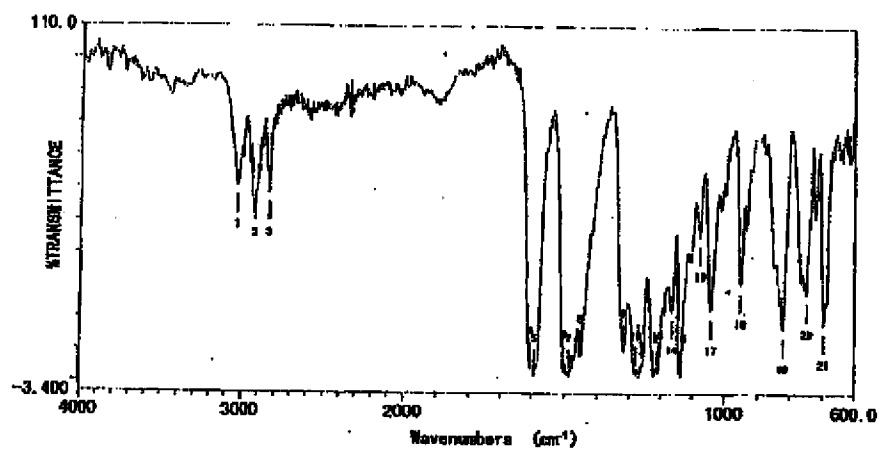




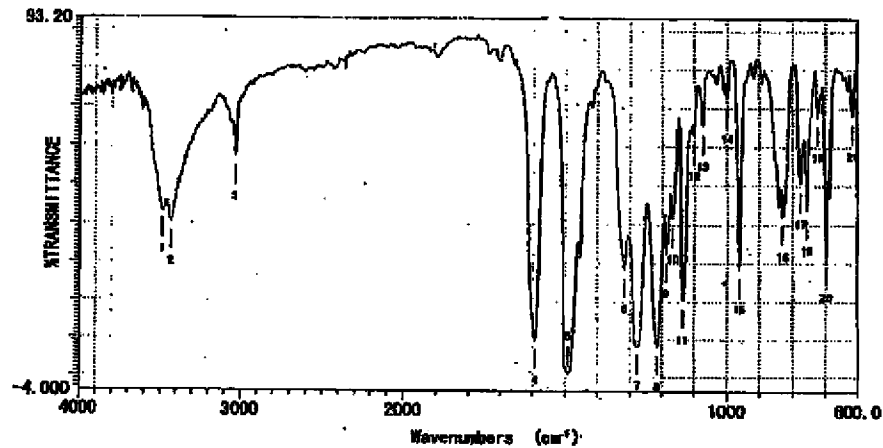
【図8】



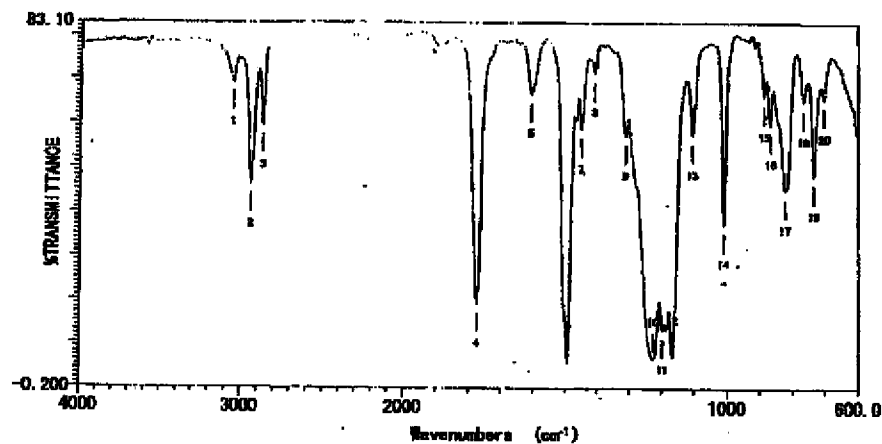
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	FI	ターマコード (参考)
G 0 3 G 5/07	1 0 3	G 0 3 G 5/07	1 0 3
(72) 発明者 永井 一清 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内		(72) 発明者 鈴鹿 進 神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2 保土谷化学工業株式会社内	
(72) 発明者 李 洪国 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内		(72) 発明者 諸岡 勝宏 神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2 保土谷化学工業株式会社内	
(72) 発明者 河村 慎一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内		Fターム(参考) 2H068 AA13 AA20 BA12 BB26 BB44 4H006 AA01 AB46 BJ50 BN30 BP60 BU46 TA04 TB14 TC21 4J029 AA09 AB01 AC01 AE04 BH01 DA09 HC01 HC02 HC03	